

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7101928号
(P7101928)

(45)発行日 令和4年7月19日(2022.7.19)

(24)登録日 令和4年7月8日(2022.7.8)

(51)Int. Cl.		F I	
C 0 8 L 83/05	(2006.01)	C 0 8 L 83/05	
C 0 8 K 5/101	(2006.01)	C 0 8 K 5/101	
A 6 1 H 1/02	(2006.01)	A 6 1 H 1/02	Z

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2017-24718(P2017-24718)
 (22)出願日 平成29年2月14日(2017.2.14)
 (65)公開番号 特開2018-131496(P2018-131496A)
 (43)公開日 平成30年8月23日(2018.8.23)
 審査請求日 令和2年1月15日(2020.1.15)

特許法第30条第2項適用 発行者 一般社団法人 日本液晶学会 刊行物名 2016年日本液晶学会討論会・液晶交流会予稿集 発行日 平成28年8月19日

(73)特許権者 597040902
 学校法人東京工芸大学
 東京都中野区本町2丁目9番5号
 (72)発明者 平岡 一幸
 神奈川県厚木市飯山1583 学校法人東京工芸大学内

審査官 松元 洋

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電界変形する液晶エラストマー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

構造材として機能し主鎖を構成するポリマーであり、シロキサン結合を有する相対的に極性が弱い分子であるバックボーンポリマーと、

前記バックボーンポリマーに側鎖として共有結合するとともに前記バックボーンポリマーと非相溶性であり、相対的に極性が強い分子である液晶分子と、

前記バックボーンポリマーのシロキサン結合部分のケイ素と共有結合することで前記バックボーンポリマー間を架橋しているクロスリンカー分子である二官能性のエノイルオキシフェニルと、

からなり、

等方相において、前記バックボーンポリマーと前記液晶分子との相溶性の悪さから相分離が生じ、架橋点の周りに前記バックボーンポリマーと前記液晶分子とから球状ミセルが非対称に形成され、この球状ミセルに許された分極の電界応答による曲がり変形を生ずる液晶エラストマー。

【請求項2】

請求項1に記載の液晶エラストマーを用いた人工筋肉。

【請求項3】

請求項1に記載の液晶エラストマーを用いたアクチュエータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、液晶が有する異方性とエラストマーが有する弾性を併せ持つ液晶エラストマーであって、とくに電界に応答し変形する液晶エラストマーに関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

液晶エラストマーは、相転移に伴う配向変化により変形する。したがって、電界付与により形状を制御し得る（電界応答性という）ことから、人工筋肉やアクチュエータなどへの応用が期待されている。また、フィルム状ディスプレイの材料としても注目されている。

【 0 0 0 3 】

このような電界応答性を備える液晶エラストマーに関して、例えば、ネマチック液晶エラストマーの誘電異方性についての研究（非特許文献1）や、キラルスメクチック液晶相の電界 - 分極応答を利用した材料（非特許文献2）や、キラルスメクチック液晶相の電界誘起変形機能を利用した材料（非特許文献3）など種々の研究がなされている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【 0 0 0 4 】

【非特許文献1】 K. Urayama et al., : Macromolecules. 39, 1943-1949.

【非特許文献2】 W. Lehmann et al., : Nature 410 (2001) 447.

【非特許文献3】 C. M. Spillmann et al., : Appl. Phys. 90 (2007) 021911

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

液晶エラストマーをより広汎に応用可能とするためには、より広い温度範囲においても電界に応答して変形する性質を有する液晶エラストマーの実現が求められている。具体的には、等方相の温度領域において電界に応答して変形する液晶エラストマーを実現することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

上記課題を解決するために本発明において、以下の液晶エラストマー、人工筋肉及びアクチュエータを提供する。

〔構成1〕

構成材として機能し主鎖を構成するポリマーであり、シロキサン結合を有する相対的に極性が弱い分子であるバックボーンポリマーと、

前記バックボーンポリマーに側鎖として共有結合するとともに前記バックボーンポリマーと非相溶性であり、相対的に極性が強い分子である液晶分子と、

前記バックボーンポリマーのシロキサン結合部分のケイ素と共有結合することで前記バックボーンポリマー間を架橋しているクロスリンカー分子である二官能性のエノイルオキシフェニルと、

からなり、

等方相において、前記バックボーンポリマーと前記液晶分子との相溶性の悪さから相分離が生じ、架橋点の周りに前記バックボーンポリマーと前記液晶分子とから球状ミセルが非対称に形成され、この球状ミセルに許された分極の電界応答による曲がり変形を生ずる液晶エラストマー。

〔構成2〕

構成1に記載の液晶エラストマーを用いた人工筋肉。

〔構成3〕

構成1に記載の液晶エラストマーを用いたアクチュエータ。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

以上のような構成の本発明によって、等方相の温度領域において電界に応答して変形する液晶エラストマーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】液晶エラストマーを概説するための図

【図2】液晶エラストマーの構造を簡易に示した概念図

【図3】バックボーンポリマー、液晶分子、クロスリンカー分子として例示した各分子を用いて液晶エラストマーを合成する態様を示す図

【図4】電界応答による変形を観察するための観察用セルの概念図

【図5】試験において観察対象とした変形による変位を示す図

10

【図6】電界誘起変形の温度依存性を示す図

【図7】y-z面との傾きの角度(θ)の観察結果(a)と、x軸方向への曲がり変形(反り変形)によるy-z面への投射長の変位(Δz)の観察結果(b)を示す図

【図8】印加電界の正負を反転した際の試料の撮影画像

【図9】試料のX線解析結果を示す図

【図10】SmA相(55 $^{\circ}$)におけるX線解析像(a)と、Iso相(130 $^{\circ}$)におけるX線解析像(b)とを併せて示す図

【図11】主鎖とメソゲンとから形成された球状ミセルの概念図

【図12】電荷保持の考えに基づいて行った別の試験の結果

20

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に、図を用いて本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明はこれら実施の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において、種々なる態様で実施しうる。

<実施例>

<概要>

【0010】

図1を用いて液晶エラストマーについて概説する。液晶エラストマーは図中の左側に示すエラストマーと、図中の右側で示される液晶分子とが化学的に結合したものである。エラストマーは、一般的には架橋された高分子であり弾性を有する。

30

【0011】

液晶とは、ある種の分子において結晶と液体の中間的な状態として現れる状態であり、図示するように、分子が配向秩序を全くもたない等方相(a)に対して、配向秩序をもちつつ三次元的な位置秩序がないネマチック相(b)や層構造を有するスメクチック相(c、d)を液晶相という。

【0012】

図2は、液晶エラストマーの構造を簡易に示した概念図である。液晶エラストマーは大別すると主鎖型(a)と、側鎖型(b)がある。主鎖型液晶エラストマーは、メソゲン基と呼ばれる棒状もしくは板状の剛直なグループ(芳香環等)を含む液晶分子0201が、主鎖0202に直列的に取り込まれている。側鎖型液晶エラストマーは、液晶分子0203が側鎖として主鎖0204と結合している。

40

【0013】

このような構造上の相違により、主鎖型の液晶エラストマーに対して側鎖型の液晶エラストマーの方が液晶分子の分子運動性に優れ、磁場や電場などの外的刺激に対する応答性が高い。本発明における液晶エラストマーも側鎖型の液晶エラストマーであり、とくに等方相の温度領域において電界に応答して変形する液晶エラストマーである。

<構成>

【0014】

本実施例の液晶エラストマーは、バックボーンポリマーと、液晶分子と、クロスリンカー分子と、からなる。

50

【0015】

バックボーンポリマーは、構造材として機能させるためのポリマーである。すなわち、液晶エラストマーの構造における主鎖を構成する。例えば、ポリメチルヒドロキシシロキサン (polymethyl hydrosiloxane) などを用いることができる。このようなバックボーンポリマーは、シロキサン結合 (Si-O-Si) により重合し高分子を構成する。

【0016】

液晶分子は、バックボーンポリマーに側鎖として共有結合し、ポリマーと非相溶性である。液晶分子には、ネマティック相、コレステリック相、スメクチック相 (A相でもC相でも両者でもよい) のいずれか一以上を呈するコレステロール誘導体モノマー (undecylenic acid cholesteryl ester) を用いることができる。このような液晶分子にはエステル基による極性がある。

10

【0017】

相溶性とは、高分子どうしの混ざり具合を表現する場合に用いられる言葉であり、双方の高分子どうしが均一に混じり合っている状態を相溶性が高い状態であるという。非相溶性であるということは、ポリマーと液晶分子とが均一に混じり合いにくく、相互の分離やいずれかの凝集などが生じ得る状態であるということを示す。

【0018】

また、液晶分子は、バックボーンポリマーに側鎖として共有結合するが、例えば、バックボーンポリマーを構成するポリシロキサンのケイ素 (Si) と共有結合する。

【0019】

クロスリンカー分子は、バックボーンポリマー間を架橋する分子である。例えば、二官能性のエノイルオキシフェニル (undecylenic acid 4-undec-10-enoyloxy-phenyl ester (以下、U10という)) を用いることができる。

20

【0020】

図3は、上記においてバックボーンポリマー、液晶分子、クロスリンカー分子として例示した各分子を用いて液晶エラストマーを合成する態様を示す図である。図示するように、(1)バックボーンポリマー、(2)液晶分子、(3)クロスリンカー分子、をトルエン溶媒に溶かし、ヒドロシリル反応により(4)側鎖型液晶エラストマーを得ることができる。

【0021】

図示するように、液晶分子はバックボーンポリマーのケイ素 (Si) と結合し、クロスリンカー分子は、バックボーンポリマーのケイ素 (Si) と結合し架橋している。

30

< 試験 >

【0022】

図3で示した液晶エラストマーの電界応答試験を行った。バックボーンポリマーとしてポリメチルヒドロキシシロキサン (polymethyl hydrosiloxane : 2.0mmol) を、メソゲンを含む液晶分子としてコレステリック相およびスメクチックA相を呈するコレステロール誘導体モノマー (undecylenic acid cholesteryl ester : 1.6mmol) を、クロスリンカー分子として二官能性のエノイルオキシフェニル (U10 : 2mmol) を、トルエン溶媒に溶かしヒドロシリル化反応させ、反応完了前に合成物を取り出し (40℃、4時間)、さらに室温 (25℃) で一軸延伸 (59.2mN/mm²、17時間) しながら反応を続けることにより配向試料 (巾2.3mm、長8.5mm、厚0.6mm) を得た。脱溶媒と反応を完了するために室温で1週間程度放置後、測定に供した。

40

【0023】

図4は、電界応答による変形 (電界誘起変形ともいう) を観察するための観察用セルの概念図である。図示するように、2枚のITO (酸化インジウムスズ) ガラス間にシリコンオイルを満たし、試料の方端をカプトンテープで固定して観察した。ITOガラス間隔は1mm厚のシリコンゴムスペーサーを用いて制御し、バイポーラーアンプによりITOガラス間に矩形波の電界 (1.0kV) を試料に断続的に印可した (x軸方向)。CCD付顕微鏡観察システムを用いて形状変化を記録した (対物レンズ倍率: 10倍)。CCD付顕微鏡観察システ

50

ムから得た画像から形状変化を評価した。

【0024】

また、相転移挙動を検討するため、示差走査型熱量測定（DSC）、熱機械分析（針入測定法TMA）、ならびに顕微鏡観察を行った。さらに分子配列構造を検討するためにX線解析を行った。X線実験に際しては試料の上端のみをカプトンテープで固定した。

【0025】

形状変形は、図5（a）に示すように、y軸方向へのせん断変形（ y ）と、x軸方向への曲がり（反り変形）によるy-z面への投射長の変位（ z ）を観察対象とし、図5（b）に示すように、y-z面との傾きの角度（ M ）も観察対象とした。

【0026】

図6は、上述した観察用セルを用いて、電界誘起変形の温度依存性を示す図である。印加した電界は、+1.0kV/mmの矩形波の電界である。図中の丸点はSmA相（スメクチックA相）の温度領域（40～120）において観測されたy軸方向へのせん断変形の変位（ y ）を示している。また、図中のひし形の点はIso相（等方相）の温度領域（120～）において観測されたx軸方向への曲がり（反り変形）によるy-z面への投射長の変位（ z ）を示している。

【0027】

図示するように、y軸方向へのせん断変形の変位（ y ）は室温から30℃まででは観測されなかった。この温度領域では典型的なSmA相のX線解析像を示すが（後に図示する）、ガラス状態のために変形が阻害されたと考えられる。

【0028】

40℃では0.5～1.0 μ m程度のy方向へのせん断変形が観測された。この変形は極性があり電傾効果によるものと考えられ、正電界では+y方向へ変形し負電界では-y方向へ変形した。また、このせん断変形はSmA相の温度領域（40～120）で観測され、温度の上昇とともに変形量は増加した。

【0029】

図7は、y-z面との傾きの角度（ M ）の観察結果（a）と、x軸方向への曲がり変形（反り変形）によるy-z面への投射長の変位（ z ）の観察結果（b）を示す図である。図示するように、x軸方向への曲がり変形についても極性があり、正電界では+x方向へ変形し負電界では-x方向へ変形した。

【0030】

図8は、印加電界の正負を反転した際の試料の撮影画像であり、正電界を印加した場合（a）と、負電界を印加した場合（b）とを示している。この曲がり変形は目視にても確認することができた。

【0031】

図9は、X線解析結果を示す図であり、SmA相（55℃）におけるX線解析像（a）、方位角の強度プロファイル（b）、推定される分子配列（c）を、それぞれ示している。

【0032】

通常スメクチック層の電子密度分布は余弦関数で表され高次項はほとんどない。しかし解析像からはスメクチック層の反射が4次程度まで確認できる。このことは、液晶エラストマーを構成している「ポリシロキサン主鎖」と「炭化水素化合物のメソゲン」が相溶性の悪さから相分離した結果、層の電子密度分布が矩形波的になったことを示している。

【0033】

図10は、SmA相（55℃）におけるX線解析像（a）と、Iso相（130℃）におけるX線解析像（b）とを併せて示す図である。配向秩序が崩壊したIso相におけるX線解析像においても小角側に層に起因するハローが確認できる。これも主鎖とメソゲンの相溶性の悪さから生じた相分離の結果、架橋点の周りなどに主鎖とメソゲンとから球状ミセルが形成したことが考えられる。

【0034】

図11は、主鎖とメソゲンとから形成された球状ミセルの概念図である。本試験におけ

10

20

30

40

50

るメソゲンはエステル基による極性があり、ミセル形成の際にメソゲンの方向が固定されるため双極子モーメントの長軸成分が放射状に配置される。その際、ミセルが非対称に形成されるため、ミセルを包括する閉空間におけるメソゲンの電気双極子の総和が有限な値を持つため ($\sum p_i = P$)、ミセルに分極をもつことが許される。本試験において観測された曲がり変形は、この主鎖とメソゲンが形成したミセルに許された分極の電界応答をもたらしたものであると考えられる。

【0035】

図12は、上記の分極保持の考えに基づいて行った別の試験の結果を示している。本発明の液晶エラストマーをPETフィルムの近傍に置いた状態で周囲温度を変化させた。室温 (27.4) では両者の間に引力は認められなかったが (a)、等方相の温度領域 (151.1) においては両者の間に静電気によると考えられる引力により両者は接することとなった。

10

【0036】

以上のように、本発明に係る液晶エラストマーは、等方相において印加電圧の正負に応じて極性のある曲がり変形が生じる。また、等方相において帯電する性質を有することも明らかになった。

<効果>

【0037】

本発明の液晶エラストマーによれば、等方相の温度領域においても優れた電界応答変形を生じさせることが可能となる。より広い温度領域においても電界応答変形する利点を生かして人工筋肉やアクチュエータとして有効に用いることができる。

20

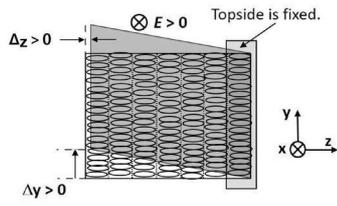
【符号の説明】

【0038】

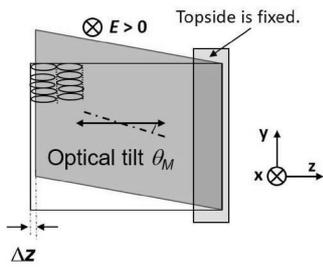
- 0201 液晶分子
- 0202 主鎖
- 0203 液晶分子
- 0204 主鎖

【 図 5 】

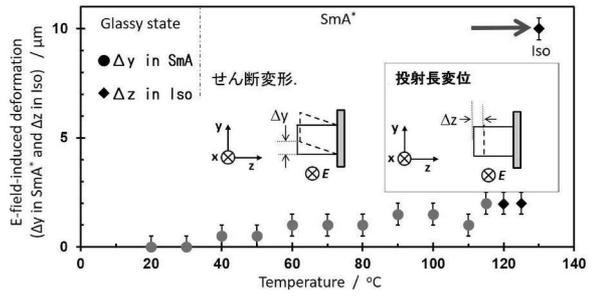
(a)



(b)

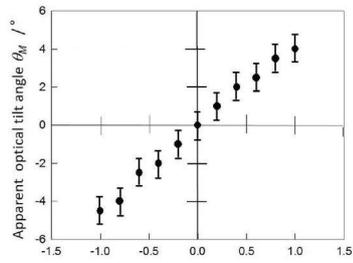


【 図 6 】

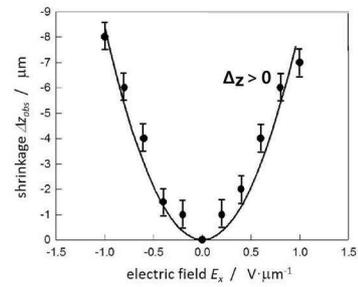


【 図 7 】

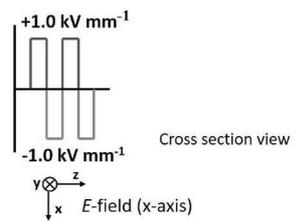
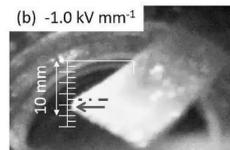
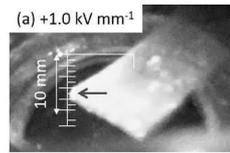
(a)



(b)

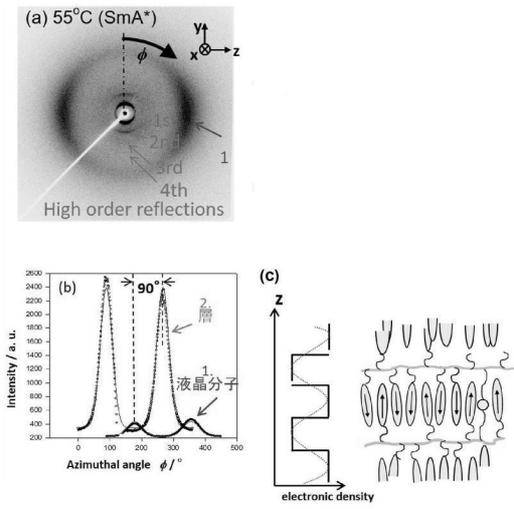


【 図 8 】

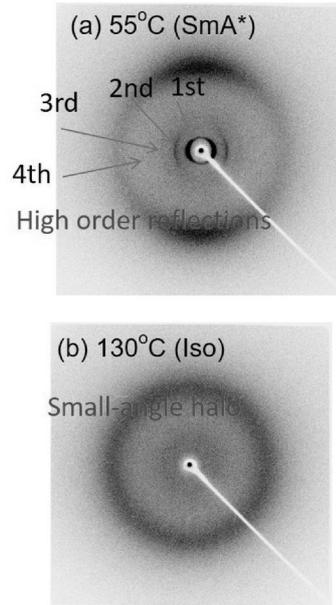


(c) Schematic figure of bend deformation observed along x-axis.

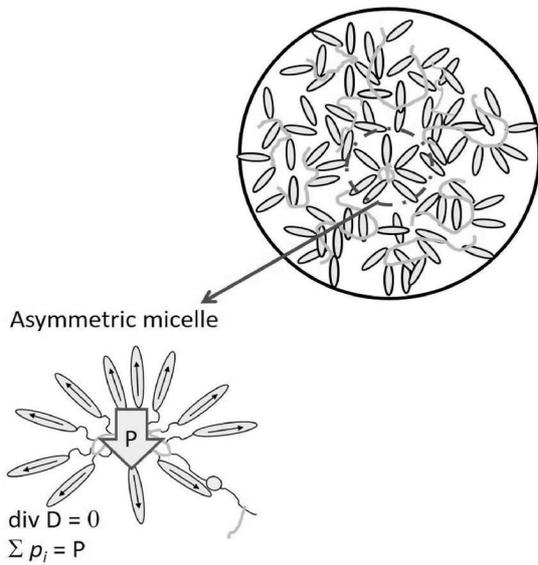
【 図 9 】



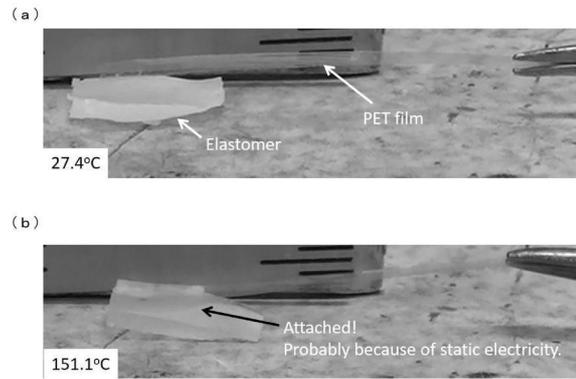
【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2016-047880(JP,A)

特開2016-044290(JP,A)

特開2010-017066(JP,A)

特開2007-045759(JP,A)

Bao-Yan Zhang et al., Side-chain Cholesteric Liquid Crystalline Elastomers Derived from Nematic Bis-olefinic Crosslinking Units, *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 204, 2003年, p. 2123-2129

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/16

C08G 77/00 - 77/62

A61H 1/02

CAplus/REGISTRY(STN)